

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-105550

(43)Date of publication of application : 23.05.1986

(51)Int.Cl.

G03G 5/05

G03G 5/04

(21)Application number : 59-227597

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 29.10.1984

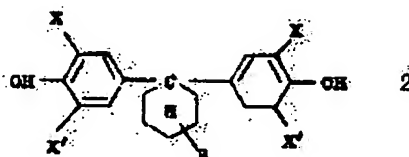
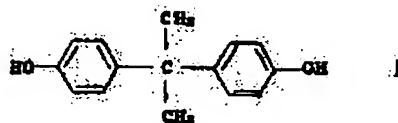
(72)Inventor : TAKEGAWA ICHIRO
YAMAZAKI HIDEKO
KITO SHIRO
NAKAMURA KAZUYUKI
SAKAGUCHI YASUO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance mechanical strength and to prevent crystallization and solvent cracking in an electrostatic charge transfer layer by forming a charge generating layer and a charge transfer layer using a specified polycarbonate resin.

CONSTITUTION: The binder polymer used for the charge transfer layer is a copolycarbonate derived from bisphenol A represented by formula 1 and a dioxy compd. represented by formula 2, in a preferable ratio of 1:19W19:1, especially, 1:9W4:1, and a preferable mol.wt. of said polymer is 10,000W150,000. In formulae 1, 2, each of X, Y is H, halogen, or methyl, and R is H, halogen, OH, COOH, acetyl, or 1W4C alkyl.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other

BEST AVAILABLE COPY

than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ Int. Cl.⁴G 03 G 5/05
5/04

識別記号

1 0 1
1 1 2

庁内整理番号

7381-2H
7381-2H

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用感光体

⑯ 特 願 昭59-227597

⑰ 出 願 昭59(1984)10月29日

⑱ 発 明 者 竹 川 一 郎 南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業
所内⑲ 発 明 者 山 崎 秀 子 南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業
所内⑳ 発 明 者 鬼 頭 司 朗 南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業
所内㉑ 出 願 人 富士ゼロックス株式会 東京都港区赤坂3丁目3番5号
社

㉒ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外3名

最終頁に続く

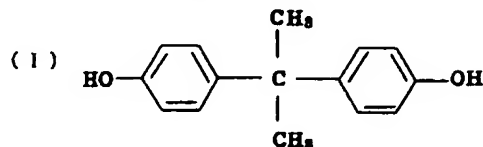
明 細 書

1. 発明の名称 電子写真用感光体

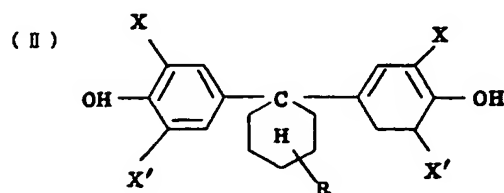
2. 特許請求の範囲

少なくとも電荷発生層と電荷輸送層とから構成される電子写真用感光体において、電荷輸送層のバインダーポリマーとして、

構造式(Ⅰ)で示されるビスフェノール(A)



と構造式(Ⅱ)で示されるジオキシ化合物



3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真用感光体に関し、さらに詳しくは電荷輸送層のバインダーポリマーとして、ビスフェノール(A)と他のジオキシ化合物とから誘導されるコポリマーの変性ポリカーボネート樹脂を用いた電荷輸送層を有する電子写真用感光体に関する。

(従来技術)

最近の電子写真用感光体は、少なくとも露光により電荷を発生する電荷発生層と、電荷を輸送する電荷輸送層の二層を有する積層型有機電子写真用感光体が主流となってきた。

一般に有機感光体は、蒸着等の方法により導電層を形成したPET(ポリエチレンテレフタレート)等のフィルム上に、塗布工程によりさらに層形成することにより、フレキシブルな感光体を作製することができる。この様な感光体はベルト状に加工して電子写真複写機の中で繰り返し使用できるように、複写機のハードウェアの形状の自由

ントクラックという現象が生ずる。すなわち一度塗布形成された電荷輸送層を再び他の溶媒にさらすことによって、電荷輸送層の機械的強度が著しく低下する現象が生ずる。この様な感光体ベルトを用いて、複写機の中で長時間ベルトを回転させると、電荷輸送層に亀裂が生じ、それがコピーにひび割れ模様となって現われるという欠点がある。

(発明の目的)

本発明の目的は、このようなビスフェノール(A)ポリカーボネート樹脂を用いた場合に認められる欠点のない電子写真用感光体を提供することである。

(発明の構成)

本発明者らは、電荷輸送層のバインダーポリマーとして、構造式(I)で示されるビスフェノール(A)と構造式(II)で示されるジオキシ化合物とから誘導されるコポリカーボネート樹脂を用いることにより、これらの問題点を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

本発明は、少なくとも電荷発生層と電荷輸送層

度を広げることができるという利点を有している。

この積層型の感光体において、電荷輸送層のバインダーポリマーとして、ビスフェノール(A)のポリカーボネート樹脂が広く利用されている。ビスフェノール(A)のポリカーボネート樹脂は電荷輸送材料との相溶性が良いため感光体として作製した場合に電気特性が良好であり、また比較的機械的強度が強いという特徴を有している。

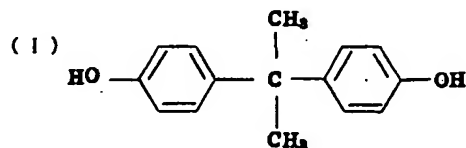
しかしながら、電子写真用感光体の電荷輸送層のバインダーポリマーとしてビスフェノール(A)のポリカーボネート樹脂を用いて電荷輸送層を形成した場合に、いくつかの問題点を有することが明らかとなった。

第一に感光体作製時、電荷輸送層の上層を塗布する際、用いる溶媒によっては電荷輸送層が容易に結晶化を生じることである。結晶化を生じた部分では光減衰がなく、電荷は残留電位となって残り、画質上ディフェクトとなって出現する。

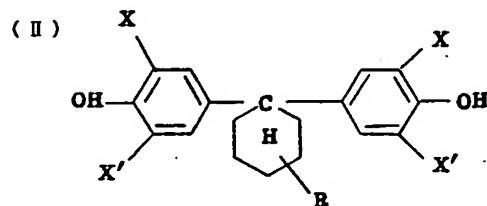
第二に上層塗布時に用いる溶媒によってビスフェノール(A)のポリカーボネート樹脂のソルベ

とから構成される電子写真用感光体において、電荷輸送層のバインダーポリマーとして、

構造式(I)で示されるビスフェノール(A)



と構造式(II)で示されるジオキシ化合物

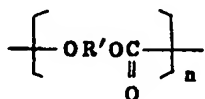


とから誘導されるコポリカーボネート樹脂を用いたことを特徴とする電子写真用感光体である。

ただし(II)の構造式中X、X'は水素原子、ハロゲン原子またはメチル基を、Rは水素原子、

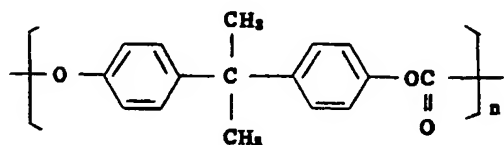
ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アセチル基又は炭素数1～4のアルキル基を表わす。

一般にポリカーボネート樹脂とは炭酸エステル結合を分子主鎖中に有する高分子の総称であり、一般式



で表わされるものである。例えばビスフェノール

(A) タイプのポリカーボネートは



で示されるポリカーボネートである。

本発明におけるコポリカーボネートは上記の定義を満たすコポリマーのポリカーボネートである。

本発明コポリカーボネートは、構造式(I)、

(II)の化合物を用いて、一般のポリカーボネー

トの合成に使用されている、たとえば次のような公知の合成法を適当に応用することにより合成される。

(イ) ホスゲンを用いる反応

(ロ) 化合物(I)、(II)のビスクロロホルメートを用いる反応

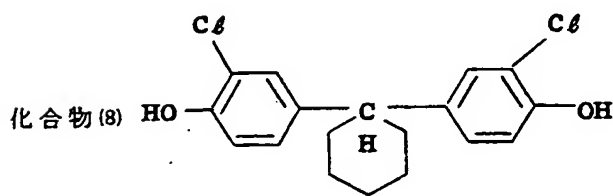
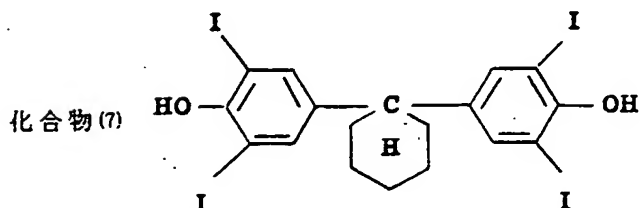
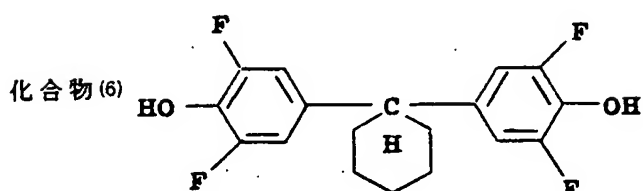
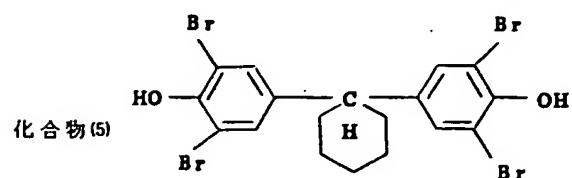
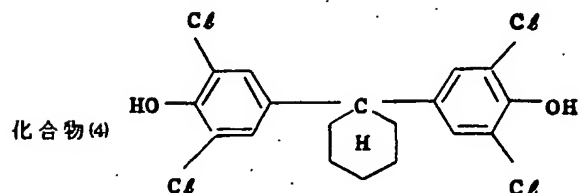
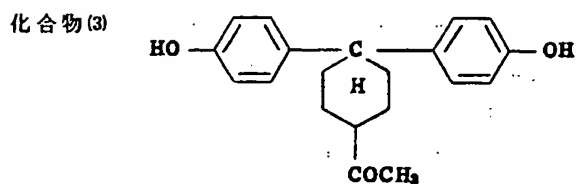
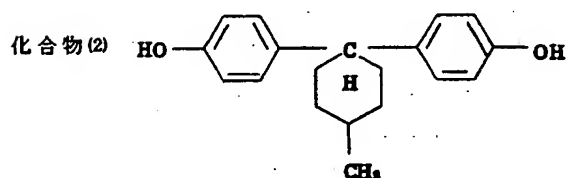
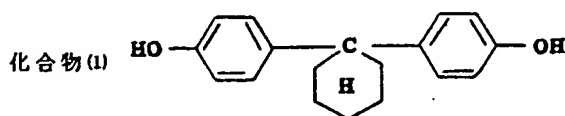
(ハ) 化合物(I)、(II)のモノクロロホルメートを用いる反応

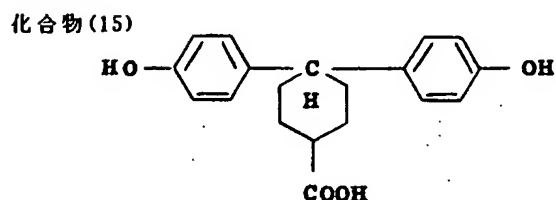
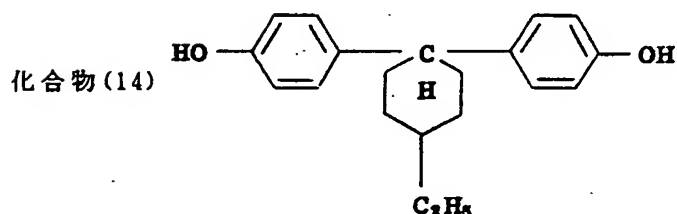
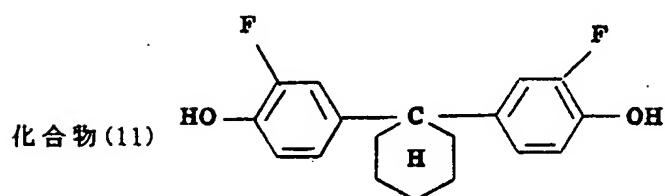
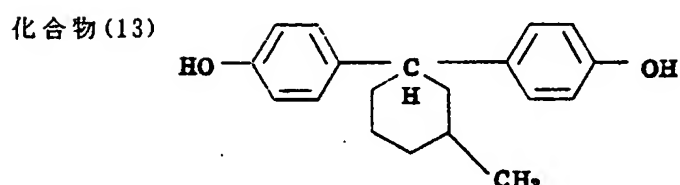
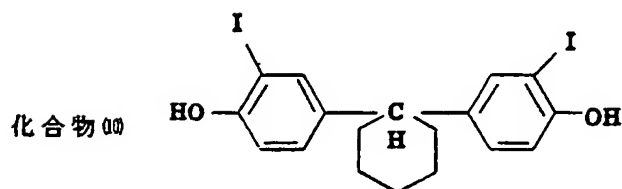
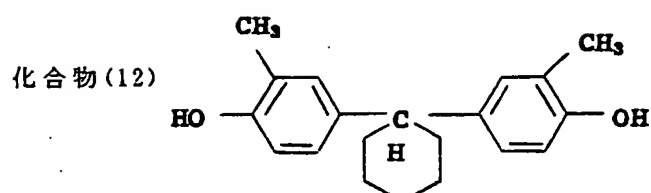
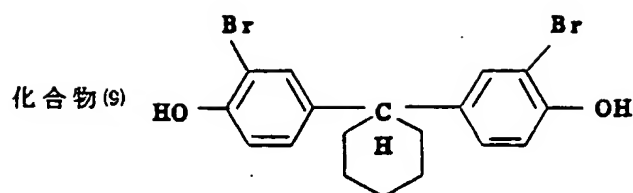
(ニ) 炭酸ジエステルを用いる反応

(ホ) 化合物(I)、(II)のビスカーボネートを用いる反応

(ヘ) 化合物(I)、(II)のモノカーボネートを用いる反応

構造式(II)で示されるジオキシ化合物の具体例としては、下記に示す構造のものがあげられる。





しかし以上記載した化合物は例示であって、本発明における構造式(Ⅱ)の化合物のすべてを示すものでなく、本発明には、構造式(Ⅱ)の一般式を満たすすべての化合物が適用可能である。

これら構造式(Ⅰ)のビスフェノール(A)と構造式(Ⅱ)のジオキシ化合物の共重合比は1:19~19:1の範囲が効果的であり、さらに好ましくは1:9~4:1が望ましい。またこのコポリカーボネートの分子量は好ましくは1万~15万が適当である。

このコポリカーボネートを電荷輸送層のバインダーポリマーとして用いた場合には、溶媒に対する電荷輸送層の耐結晶性が著しく向上し、上層塗

布時に溶媒によるソルベントクラックが生じないことも判明した。さらに、コポリカーボネートを電荷輸送層のバインダー樹脂として用いた本発明の感光体は、通常ビスフェノール(A)のポリカーボネートもしくは構造式(Ⅱ)の化合物単体を原材料として用いて合成される芳香族ポリカーボネートを電荷輸送層のバインダー樹脂として用いた感光体と比較して、全く同等の電気特性が得られることも示された。

本発明の電子写真用感光体は、導電層上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を有するものであり、電荷発生層上に電荷輸送層が積層されていても、電荷輸送層上に電荷発生層が積層されていてもよい。また必要に応じて表面層に導電性又は絶縁性の保護層が形成されていてもよい。さらに各層間の接着性を向上させるための接着層、あるいは電荷のブロッキングの役目を果たす中間層(ブロッキング層)等が形成されていてもよい。

この感光体に用いられる導電性基体材料としてはアルミニウム、真ちゅう、銅、ニッケル、鋼の

ような金属板、あるいは金属シート、さらにプラスチックシート上にアルミニウム、ニッケル、クロム、パラジウム、グラファイト等の導電性物質を蒸着、スパックリング、塗布等によりコーティングし、導電化処理を施したもの、あるいはガラス、プラスチック板、布、紙などを導電処理したもの等が使用できる。

電荷発生層における電荷発生材料としては、非晶質セレン、三方晶セレン、酸化亜鉛、酸化チタン、セレン-テルル合金、 As_2Se_3 、金属-無金属フタロシアニン、スクエアリウム顔料、アントラセン、ピレン、ペリレン、ビリリウム塩、シアニン、チアビリリウム塩、ポリビニルカルバゾール等を用いることができる。

電荷発生層におけるバインダーポリマーとしては、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩ビ-酢ビ共重合体、ポリビニルアセタール、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリケトン、ポリアクリルアミド、ブチラール樹脂、

ポリエステルなどの熱可塑性樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂のような熱硬化性樹脂など公知のものが用いられる。

なお、電荷発生層のバインダーポリマーとして、本発明のコポリカーボネート樹脂を用いてもよい。電荷発生層は、上記の電荷発生材料をバインダーポリマーとともに溶媒により粉碎もしくは溶解した塗布液を塗布、乾燥することにより得られる。

電荷輸送層における電荷輸送物質としては電子輸送性物質と正孔輸送性物質があり、電子輸送性物質としては、クロルアニル、プロモアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 7-トリニトロ-9-ジシアノメチレンフルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロキサントン、2, 4, 9-トリニトロチオキサントン等の電子吸引性物質やこれら電子吸引性物質を高分子化したもの等がある。

正孔輸送性物質としては、ピレン、N-エチル

カルバゾール、N-イソプロピルカルバゾール、N-メチル-N-フェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N, N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-9-エチルカルバゾール、N, N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノチアジン、N, N-ジフェニルヒドラジノ-3-メチリデン-10-エチルフェノキサジン、P-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン、P-ジエチルアミノベンズアルデヒド-N- α -ナフチル-N-フェニルヒドラゾン、P-ビロリジノベンズアルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン、1, 3, 3-トリメチルインドレニン- ω -アルデヒド-N, N-ジフェニルヒドラゾン、p-ジエチルベンズアルデヒド-3-メチルベンズチアゾリノン-2-ヒドラゾン等のヒドラゾン類、2, 5-ビス-(p-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラ

ゾリン、1-[キノリル(2)]-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ビリジル(2)]-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[6-メトキシ-ビリジル(2)]-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ビリジル(5)]-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[レビジル(2)]-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ビリジル(2)]-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-4-メチル-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-[ビリジル(2)]-3-(α -メチル-p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(p-ジエチルアミノスチリル)-4-メチル-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、1-フェニル

-3-(α -ベンジル-p-ジエチルアミノスチリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、スピロピラゾリンなどのピラゾリン類、2-(p-ジエチルアミノスチリル)- δ -ジエチルアミノベンズオキサゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)-4-(p-ジメチルアミノフェニル)-5-(2-クロルフェニル)オキサゾール等のオキサゾール系化合物、2-(p-ジエチルアミノスチリル)-6-ジエチルアミノベンゾチアゾール等のチアゾール系化合物、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン等のトリアリールメタン系化合物、1,1-ビス(4-N,N-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)ヘプタン、1,1,2,2-テトラキス(4-N,N-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)エタン等のポリアリールアルカン類、N,N-ジフェニル-N,N'-ビス(メチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(エチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(ブ

ロビルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(ブチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ビス(イソプロビルフェニル)-ベンジジン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(第2級ブチルフェニル)ベンジジン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(第3級ブチルフェニル)ベンジジンおよびN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(クロロフェニル)ベンジジン等のベンジジン系化合物。トリフェニルアミン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアタリジン、ポリ-9-ビニルフェニルアントラセン、ピレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂等がある。

これらの電荷輸送材料を、本発明のポリカーボネート樹脂とともに溶解した塗布液を塗布、乾燥することにより、電荷輸送層を形成することができる。

電荷発生層、電荷輸送層の塗布液に用いることのできる溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キ

シレン、クロルベンゼンなどの芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール、酢酸エチル、メチルセロソルブなどのエステル、四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル、およびジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどがある。

各層の塗布は、アプリケーション、スプレーコーター、バーコーター、デップコーター、ドフタブレード等を用いて行われる。

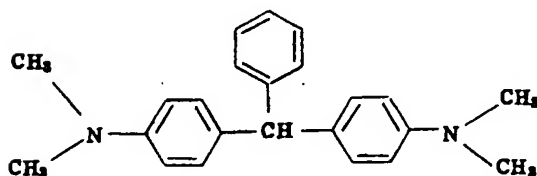
(実施例)

以下本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。「部」は、他に明記しない限り「重量部」である。

実施例1

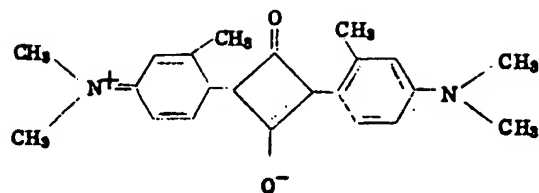
ビスフェノール(A)10部に対して化合物(II)のジオキシ化合物10部を用いて、コポリカーボネートを合成した。

導電性透明支持体(100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム表面上に酸化インジウム(蒸着膜を設けたもの。表面抵抗10³ Ω)上に、下記構造式で示されるトリフェニルメタン2部と、上記コポリカーボネート(分子量68000)4部とをジクロロメタン60部に溶解した塗布液をワイアーラウンドロッドを用いて塗布乾燥し、厚さ8 μ の電荷輸送層を形成した。



この上に、下記構造式で示されるスクエアリウム顔料2部とポリエステル樹脂(東洋紡バイロン200)2部とをジクロロメタン130部、1,1,2-トリクロロエタン130部との混合溶液中に混合し、これをボールミルで粉砕調液して、この塗布液をワイアーラウンドロッドを用いて塗

布乾燥し厚さ約1 μ mの電荷発生層を形成した。



この場合、電荷発生層塗布時に電荷輸送層が結晶化することはなかった。この感光体をウエルディングしてベルト状感光体を作製し、2インチRのロールを用いたベルトモジュールでコピーをとりながらベルトを連続回転していったところ、22Kサイクルまで調べた範囲では感光体上の亀裂はルーペを用いて調べても認められなかった。またこの間、画質も良好なものが得られた。

比較例1

実施例において電荷輸送層中のバインダーポリマーとして、ビスフェノール(A)のポリカーボネート(マクロロン5705 分子量10万)を用い、電荷輸送層を形成した。この上に実施例1

ール(A)のポリカーボネート(分子量10万)を用いて電荷輸送層を形成した。両者の試料をそれぞれ一部切り出してジクロロメタンを表面に露吹きし溶剤処理を行なった。

これらの塗膜をA ℓ シートから剥離後は、おりまげ試験機(東洋精機:MIT耐揉疲労試験機)を用いて荷重1.5kgWにて耐揉試験を行ない、塗布膜が破壊するまでの折りまげ回数を求めた。その結果を表1に示す。

表 1

化合物	ジオキシ化合物 対ビスフェノール (A)の重量比	分子量	破断までの折りまげ回数	
			溶剤処理なし	溶剤処理あり
1	50 / 50	6万8千	9200回	7900回
2	60 / 40	4万6千	8400回	7600回
4	60 / 40	5万1千	7400回	7300回
比較例 ビスフェノール(A) のポリカーボネート	—	10万	6000回	2600回

本発明においては、コポリカーボネート樹脂を用いているので、初期機械的強度が、ビスフェノ

と同じ条件で電荷発生層を形成したところ、電荷輸送層中に結晶が発生していることが認められた。そこで実施例1の電荷発生層形成溶液のジクロロメタンの量を260部に変更して電荷発生層を塗布・乾燥した。

この場合には電荷輸送層の結晶化は認められなかった。しかし、この感光体を実施例1に示す方法でベルト状に加工し連続回転したところ、5KCの時点で感光体上に亀裂が生じ、コピー上に亀裂模様が発生した。

実施例2

N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(3メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン2部と、ビスフェノール(A)と種々のジオキシ化合物のコポリカーボネート2部と、ジクロロメタン20部をウェットギャップ7 μ mのオートマチックアプリーケーターを用いてA ℓ シート上に塗布・乾燥し、24 μ mの電荷輸送層を形成した。

また同様の方法でバインダーとしてビスフェノ

ール(A)ポリカーボネートを用いた場合よりも強く、溶剤処理による影響も少ないことが示された。またこれらの電荷輸送層上に実施例1で示す電荷発生層を塗布形成し、川口電気製SP-428で電気特性を調べたところほぼ同等の特性を示した。

(発明の効果)

本発明の電子写真用感光体は、その作製時、電荷輸送層に結晶化を生じたり、ソルベントクラック現象を生じることがなく、機械的強度も大きく、複写機に装着して使用しても、長時間、安定な画質のコピーを与える。

第1頁の続き

⑫発 明 者 中 村 和 行 南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業
所内

⑬発 明 者 坂 口 泰 生 南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業
所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ ~~FADED TEXT OR DRAWING~~
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ ~~LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT~~
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.